

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234558

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 4 B 28/02				
// (C 0 4 B 28/02				
24:26	D	2102-4G		
14:06	Z	2102-4G		
22:06	A	2102-4G		

審査請求 有 発明の数16 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-12249	(71)出願人	390023135 ローヌ・プーラン・シミ RHONE-POULENC CHIMI E フランス国92408クールブボワ、ケ・ポー ル・ドゥーメ、25
(22)出願日	平成6年(1994)1月11日	(72)発明者	ドニ・ボルツマイエル フランス国バンセンヌ、リュ・ド・ラ・ ベ、46
(31)優先権主張番号	93-00229	(72)発明者	ローラン・フルーアン フランス国レ・レ・ローズ、リュ・ド・ ラ・ベルジェール、2
(32)優先日	1993年1月13日	(74)代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)
(33)優先権主張国	フランス(FR)		

(54)【発明の名称】 セメント用組成物及びこれらの組成物から得られたセメント

(57)【要約】

【目的】 マクロ欠陥のないセメント用の組成物を提供する。

【構成】 セメントと、水溶性又は水分散性の重合体と、湿式法によって製造したシリカ、熱分解法シリカ及びシリコンよりなる群から選択される少なくとも1種の成分とから構成する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ・セメント、

・水溶性又は水分散性の重合体、

・湿式法によって製造したシリカ、熱分解法シリカ及びシリコンよりなる群から選択される少なくとも1種の成分、を含むことを特徴とするマクロ欠陥のないセメント用の組成物。

【請求項2】 上記種類の少なくとも1種のシリカ及び少なくとも1種のシリコンを含むことを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ヒュームドシリカ及び硬化遅延剤よりなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を追加的に含むことを特徴とする請求項1記載の組成物。

【請求項4】 上記種類の少なくとも1種のシリカ、少なくとも1種のシリコン及びヒュームドシリカを含むことを特徴とする請求項3記載の組成物。

【請求項5】 沈降シリカを含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項記載の組成物。

【請求項6】 珪酸塩型又はアルミン酸塩型のセメントから選択されるセメントを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項記載の組成物。

【請求項7】 次の成分、

・セメント：75～100重量部、

・水溶性又は水分散性の重合体：5～11重量部、

・シリカ：1.5～20重量部、

・シリコン：0.1～5重量部、を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれか一項記載の組成物。

【請求項8】 セメントと、水溶性又は水分散性の重合体と、湿式法によって製造したシリカ、熱分解法シリカ及びシリコンよりなる群から選択される少なくとも1種の成分と、随意成分としての少なくとも1種の添加剤とに水を混合する工程を含むことを特徴とするマクロ欠陥のないセメントの製造法。

【請求項9】 上記種類のシリカ及び少なくとも1種のシリコンが使用されることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】 ヒュームドシリカ及び硬化遅延剤よりなる群から選択される少なくとも1種の成分が添加剤として使用されることを特徴とする請求項8又は9記載の方法。

【請求項11】 沈降シリカが使用されることを特徴とする請求項8～10のいずれか一項記載の方法。

【請求項12】 珪酸塩型又はアルミン酸塩型のセメントから選択されるセメントが使用されることを特徴とする請求項8～11のいずれか一項記載の方法。

【請求項13】 請求項1～7のいずれか一項記載の組成物に水を混合する工程を含むことを特徴とするマクロ欠陥のないセメントの製造法。

【請求項14】 得られた混合物に熱間プレス、次いで随意として少なくとも1つの熱処理を施すことを特徴と

2

する請求項8～13のいずれか一項記載の方法。

【請求項15】 請求項8～14のいずれか一項記載の方法を使用して得られたことを特徴とするマクロ欠陥のないセメント。

【請求項16】 請求項15記載のセメントを基材とすることを特徴とする構造部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は、マクロ欠陥のないセメント用の組成物及びこれらの組成物から得られたセメントに関する。

【0002】

【発明の背景】MDF（マクロ・デフェクト・フリー）と称されるマクロ欠陥のないセメントは約10年前に出現した。これらの製品は、セメント、水及び重合体を混合させることによって得られる。これらは、通常のセメントと比較して特に曲げ強さに関して極めて著しく向上された機械的強度を有する。しかしながら、MDFセメントは、それらが水に対して高度に感性であるという大きな不利益を有する。水の存在下におけるこれらの強度は、時間の経過と共に目立って低下する。かくして、ポルトランドMDFセメントは、水への浸漬及び乾燥のサイクルの後にそれらの引張強度の少なくとも50%を失う場合がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、向上した耐水性を有するMDF型の物質を提供することである。

【0004】

【発明の概要】この目的のために、本発明に従ったマクロ欠陥のないセメント用の組成物は、

・セメント、

・水溶性又は水分散性の重合体、

・湿式法によって製造したシリカ、熱分解法シリカ及びシリコンよりなる群から選択される少なくとも1種の成分、

を含むことを特徴とする。

【0005】更に、本発明は、セメントと、水溶性又は水分散性の重合体と、湿式法によって製造したシリカ、熱分解法シリカ及びシリコンよりなる群から選択される少なくとも1種の成分と、随意成分としての少なくとも1種の添加剤とに水を混合する工程を含むことを特徴とするマクロ欠陥のないセメントの製造法にも関する。

【0006】また、本発明は、上記種類の組成物を混合する工程を含むことを特徴とするマクロ欠陥のないセメントの製造法も包含する。

【0007】本発明の他の特徴、細部及び利益は以下の説明及び実施例を通読するときに一層明らかになるであろうが、本発明はこれらに限定されるものではないことを理解されたい。

【0008】

【発明の具体的な説明】本発明に従った組成物及び方法は、先に記載したように、以下で詳細に説明するある数の成分を含み又はそれを利用するものである。以下の説明では、かかる成分について説明したことはすべて、これらの成分を使用した組成物及び方法の両方に当てはまる。

【0009】これらの組成物は、第一に、セメントを含む。このセメントは水硬性型のものであり、即ち、それは水の存在下に硬化することができる物質である。本発明の範囲内では任意種類のセメントを使用することができるけれども、いくつかの例を以下に示す。

【0010】このセメントは、第一に、アルミン酸塩型のものである。これは、アルミナそれ自体又はアルミン酸塩又は両者のいずれかを高割合で含有するすべてのセメントを意味する。一例として、アルミン酸カルシウムを基材とするセメント特にSECAR型のものを挙げることができる。また、セメントは、珪酸塩型のも特に珪酸カルシウムを基材とするものであってもよい。一例としてポルトランドセメントを挙げることができるが、この種のセメントでは速硬性又は超速硬性のポルトランドセメント、白色セメント、硫酸塩に対して抵抗性のも、並びに高炉スラグ及び／又はフライアッシュ及び／又はメタカオリンを含むものがある。また、硫酸カルシウム半水和物を基材とするセメント及びソーレルセメントと称されるマグネシウムセメントも挙げることができる。

【0011】本発明の組成物は、セメント特に上に記載した種類のものの混合物を含むことができる。しかしながら、本発明の好ましい具体例に従えば、珪酸塩型のセメント特にポルトランドセメントが使用される。

【0012】本発明の組成物中の第二構成成分は、水溶性又は水分散性の重合体である。これは、MDFセメントを取り扱う従来技術に記載される種類の任意の有機重合体又は共重合体である。それ故に、好適な重合体は周知である。かかる重合体について特に必要ならば、米国特許第4,410,366号又はヨーロッパ特許願第220,073号を参照されたい。

【0013】ここで一例として挙げることができる好適な重合体は、セルロース又はカルボキシセルロースエーテルのようなセルロース誘導体、糖類及びキサンタンガムのような多糖類、ポリアクリルアミド、ポリエステル、アクリル重合体、マレイン酸重合体、部分加水分解ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、及び尿素、エポキシ又はフェノール／ホルムアルデヒド樹脂である。

【0014】より具体的に言えば、特にポルトランドセメントを使用する場合には、少なくともカルボキシル官能基又はカルボキシル官能基を生じることができる基を含有ししかもセメントの水和間に離脱する陰イオン又は

陽イオンと相互作用することができる重合体を使用するのが好ましい。かかる重合体の例は、ポリアクリルアミド又はアクリル酸／部分加水分解ポリ酢酸ビニル共重合体である。

【0015】重合体含量は一般にはセメントに対して少なくとも2重量%そして好ましくは少なくとも5重量%であり、特にそれは5～9重量%の間であってよい。通常、15重量%程度の量を超えない。というのは、これよりも上ではセメントの機械的特性が失われる場合があるからである。

【0016】最後に、本発明の組成物は、湿式法によって製造したシリカ、熱分解法シリカ及びシリコンよりなる群から選択される少なくとも1種の第三成分を含む。

【0017】湿式法によって製造したシリカとは、本明細書では珪酸アルカリ金属と無機酸との反応から沈殿によって得られたシリカ、それ故に沈殿媒体のpHに依存して沈降シリカ又はシリカゲル（このpHはゲルの場合には高酸性である）を意味する。本発明では、シリカの製造法は任意の形式のもの（珪酸塩のベース材料への酸の添加、水又は珪酸塩溶液のベース材料への酸及び珪酸塩の全体的又は部分的同時添加等）でよく、そして得ようとするシリカの種類の関数として選択される。また、この同じ種類の中には、例えばオートクレーブにおいて加圧下に天然シリカと水酸化カルシウムとを反応させ次いで塩酸のような酸で処理することによって得られる熱水法シリカも包含される。

【0018】熱分解法シリカは、四塩化珪素を火炎中で加水分解させることによって得られるものである。この種の製品の例としては、エーロシルシリカを挙げることができる。

【0019】上記のシリカの中では、沈降シリカを使用するのが特に好ましい。上記シリカの混合物を使用することも可能である。シリカは、特にセメント-重合体混合物中におけるその良好な分散性の関数として選択される。少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ 特に $40\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 、例えば特に沈降シリカの場合には $40\sim 170\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するシリカを使用するのが好ましい。

【0020】本発明の組成物はシリコンを含むことができる。シリコンは、 $\text{R}_3\text{SiO}_2$ 、(M単位)、 $\text{R}_2\text{SiO}$  (D単位)、 $\text{RSiO}_2$ 、(T単位)及び $\text{R}_i\text{O}$ 、(Q単位)型のポリシロキサン連鎖順序を含有する化合物である。R基は同種又は異種であり、そして直鎖又は分岐鎖アルキル基並びにビニル、フェニル及び3,3,3-トリフルオロプロピル基から選択することができる。アルキル基は、1～6個の炭素原子を含有するのが好ましい。より具体的に挙げることができるアルキル基Rは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル及びn-ヘキシル基である。

【0021】本発明の範囲内では、シリコン油又はガム即ち連鎖停止剤（ブロッカー）Mの存在下における環式D。単位の陰イオン又は陽イオン重合によって得られる生成物を使用するのが好ましい。一般式MD。Mの油、例えば500、000程度の極めて高い分子量のポリシロキサンガム、及び反応性油即ちHO-D。-OH型のジヒドロシロキシル化高分子重合体を挙げることができる。特に、シリコンとして、鎖末端においてトリメチルシロキシ単位で停止された分岐鎖ポリメチルシロキサン油又は鎖末端においてトリメチルシリル単位で停止された直鎖ポリメチルシロキサン油を使用するのが好ましい。

【0022】好ましい具体例に従えば、本発明の組成物は、上記種類の少なくとも1種のシリカ特に沈降シリカ及び少なくとも1種のシリコンを含む。特に、上記種類のシリカ特にシリコンを被覆した沈降シリカを使用することが可能である。この被覆は、シリカ上にシリコン油を周囲温度で又はそれよりも高い温度で例えば約500℃で吹き付けること（これはシリカ上のシリコンの化学的収着をもたらす）によって得ることができる。

【0023】セメント-重合体混合物への各成分の配合は、一般には、シリコンを使用すると良好である。本発明の組成物及び方法は、ある数の公知添加剤を追加的に含むことができ又はそれらを使用することができる。第一に、添加剤として、一般には縮合されたヒュームドシリカを挙げることができる。

【0024】かくして、極めて有益な具体例に従えば、本発明の組成物は、上記種類の少なくとも1種のシリカ特に沈降シリカ、少なくとも1種のシリコン及びヒュームドシリカを含む。

【0025】他の種類の添加剤としては、硬化遅延剤を挙げることができる。これらは、硼素含有ヒドロキシカルボン酸、燐酸、燐酸アルミニウム、硫酸第二鉄、硫酸ナトリウム、リグノスルホン酸ナトリウム、塩化亜鉛、酢酸銅、グルコン酸ナトリウム、ナトリウムセルロースサルフェートアセテート、ホルムアルデヒド/アミノリグノサルフェート反応の生成物、ジアルデヒド澱粉、N、N-ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素、フルオロシリケート、タル油及びショ糖から選択することができる。

【0026】また、添加剤として、例えばリグノスルホン酸ナトリウム及びナフタリンスルホン酸ナトリウム縮合物のような可塑性剤も挙げることができる。

【0027】添加剤の使用及び選択は、得ようとする機械的特性及び使用する成分の性状の関数として行われる。かくして、第三成分として湿式法によって製造したシリカ又は熱分解法シリカのみを含む組成物又はそれを使用する方法の特定の場合には、上記種類の硬化遅延剤を使用するのが好ましい。

【0028】本発明の組成物又は方法で使用される各成分の割合はかなり変動することができる。一例として、下記の割合、

- ・セメント：75～100重量部、特に100重量部、
- ・水溶性又は水分散性の重合体：5～11重量部、
- ・シリカ（上記種類の）：1.5～20重量部、特に1.5～10重量部、
- ・シリコン：0.1～5重量部、特に0.5～2重量部、

を例示することができる。

【0029】シリカに関して言えば、ヒュームドシリカの添加の場合におけるシリカの総割合即ちその組み合わせ（上記種類のシリカ+ヒュームドシリカ）の割合は、35重量部まで増大することができ、そして一般には5重量部以上特に10重量部以上である。

【0030】本発明に従ったマクロ欠陥のないセメント用の組成物は、有益なこととして、水中に浸漬させたときに低い吸水量、例えば7%未満特にせいぜい5%又はせいぜい3.5%さの吸水量を示す。

【0031】既に明らかであるように、本発明は、マクロ欠陥のないセメントの製造法にも関する。この方法は、2つの態様で実施することができる。第一の方法は、すぐ上に記載した組成物で出発することからなる。この場合には、組成物中の構成成分は同時に一緒にされる。第二の方法は上記の成分を使用することよりなるが、この場合には成分は別々に導入される。両方の場合において、これらの方法は、上に記載した成分に第一に水を混合する工程を包含する。

【0032】これらの2つの方法の間での選択は、上記成分の供給形態の関数として行うことができる。実際に、これらの成分は、固体形態で又は液体若しくは懸濁形態のどちらでも供給することができる。このことは重合体にも当てはまり、これらの重合体は、固体の可溶化可能な若しくは分散性可能な状態で、さもない懸濁液、エマルジョン若しくは水溶液の形態で供給されることができる。重合体、湿式法シリカ、熱分解法シリカ及びシリコン成分のすべてがセメントを加水分解することができる水を導入しない形態で供給され得るならば、上記した種類のものの組成物を調製することができ、そしてこの組成物はセメントの調製時に直接使用することができる。他方、かかる成分のうちの少なくとも1つを液体形態で水の存在下に使用することが必要又は好ましい場合には、各成分を別個に導入しながらセメントの調製が行われる。

【0033】水の混合は、剪断条件下に例えばブレンダーにおいて行われる。各成分及び水は任意の順序で導入することができる。水の添加量は、可塑性で均質な伸展性混合物を得ることを可能にする程のものである。水の添加量は一般にはセメントの量の25重量%特に15重量%を超えない。それは、15～9重量%の間であって

よい。

【0034】混合の終了時に得られる混合物は、次いで、熱間プレスを受ける。使用する圧力は特に使用するブレンダーの種類に左右されそして通常10～1,000バール例えば300バール程度であり、そして温度は80～150℃の間である。熱間プレスの後に、生成物は1つ以上の熱処理を施すこともできる。この種の処理はそれ自体公知である。処理温度は一般には60～100℃であり、そして処理は湿った雰囲気中で例えば95%相対湿度で又はその領域で行われる。

【0035】上記操作の終わりに、マクロ欠陥がなくしかも極めて低い多孔度を示すセメントが得られる。かくして、得られるセメントは一般にはせいぜい0.1cm<sup>3</sup>/gの多孔度を有しそして最大直径が40nmを越えない特に25nmを越えない細孔を示す。このセメントは、これを基材とする構造部材を製造する建築産業及び公共事業の分野において使用することができる。

【0036】

【実施例】ここで本発明の実施例を提供するが、これらの実施例はいかなる点においても本発明を限定するものではない。結果は、表1及び2に要約されている。

【0037】例1

本発明に従ったセメントAは、上記成分を上記条件下に使用することによって調製される。その含量は、

- ・ポルトランドセメント：100重量部、
  - ・ポリアクリルアミド（アルドリッチ、商品番号18127-7）：7重量部、
  - ・水：14重量部、
  - ・沈降シリカ（シラス（Cilas）レーザー回折法を使用してブレンダーにおいて分散前に測定した平均寸法3.2μm；BET比表面積170m<sup>2</sup>/g）：5重量部、
  - ・ヒュームドシリカ（Elkem 940 U）：20重量部、
  - ・シリコーン油（ローヌ・ブーラン社製43V120であって、これは鎖末端においてトリメチルシロキシ単位で停止された分岐鎖ポリメチルシロキサン油であり、そしてその粘度は25℃において120mPa程度である）：0.5重量部、
- 与えらる。

【0038】上記成分をエラストマー用のミル（ブラベnder）で15分間混合し、次いで円筒状型において300バール下に120℃で1時間プレスして直径7cmで厚さ0.5cmの小さいブラックを形成する。この生成物は、0.05cm<sup>3</sup>/gの多孔度及び最大直径が25nmの細孔を示す。かくしてセメントAから得られた小さいブラックを次いで切断して5×0.4×0.5cm<sup>3</sup>のおよその寸法を有する小さい棒にし、次いでこれをその製造から100日後に3点曲げ試験（3cm離し

て）で試験する。耐水性を測定するために、試験片を精製水中に24時間浸漬させ次いでこの浸漬直後に試験する。吸水率は、この浸漬後の試験片の重量増加（初期重量の%単位）である。

【0039】例2（比較例）

例1におけると同じ操作を使用して、セメントAと同じセメント、同じポリアミド及び同じ含水量に基づく比較セメントBを調製するが、しかし沈降シリカもシリコーン油もヒュームドシリカも使用しない。例1におけると同じ態様で同じ寸法の小さい棒を形成し、そしてこれに同じ試験を施す。

【0040】例3（比較例）

先の例におけると同じ態様でそして以下の成分を使用してセメントCを調製する。その含量は、

- ・ポルトランドセメント：100重量部、
- ・ポリアクリルアミド（アルドリッチ、商品番号18127-7）：9.3重量部、
- ・水：18.7重量部、
- ・ヒュームドシリカ（Elkem 940 U）：33.4重量部、

である。次いで、同じ小さい棒を形成しそして上記と同じ試験を施す。

【0041】例4

先の例におけると同じ態様でそして以下の成分を使用してセメントDを調製する。その含量は、

- ・ポルトランドセメント：7重量部、
- ・ポリアクリルアミド（アルドリッチ、商品番号18127-7）：5重量部、
- ・例1の沈降シリカ：5重量部、
- ・例1のヒュームドシリカ：20重量部、
- ・硬化遅延剤（RETARDAN P）：0.5重量部、
- ・水：14重量部、

である。次いで、同じ小さい棒を形成しそして上記と同じ試験を施す。

【0042】例5

先の例におけると同じ態様でそして以下の成分を使用してセメントEを調製する。その含量は、

- ・ポルトランドセメント：75.6重量部、
- ・ポリアクリルアミド（アルドリッチ、商品番号18127-7）：7.9重量部、
- ・例1のシリコーン：1.22重量部、
- ・例1のヒュームドシリカ：24.4重量部、
- ・水：12.8重量部、

である。次いで、同じ小さい棒を形成しそして上記と同じ試験を施す。

【0043】

【表1】

表 1

セメント	相対密度	吸水率 (%)	水中で24時間後の強度 (MPa)
A	2.26	2.0	40
B	2.3	9.0	25
C		7.0	23
D		4.5	27
E			31

【0044】それ故に、最も満足な結果は本発明に従ったセメントA、D及びEで得られ、そして最良の性能を有する組成物は沈降シリカ、シリコーン及びヒュームドシリカを同時に含有するもの（セメントA）である。

【0045】例6

先の例におけると同じ態様でそして以下の成分を使用して3種のセメントF、G及びHを調製する。その含量は、

- ・ポルトランドセメント：75重量部、
- ・ポリアクリルアミド（アルドリッチ、商品番号18127-7）：7重量部、
- ・水：14量部、

\*・沈降シリカ（下記のBET比表面積）：5重量部、

・例1のヒュームドシリカ：20重量部、

20・例1のシリコーン：0.5重量部、

である。セメントFの製造に使用した沈降シリカは、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する。セメントG（又はH）の製造に使用した沈降シリカは、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ （又は $160\text{ m}^2/\text{g}$ ）のBET比表面積を有する。次いで、同じ小さい棒を形成しそして上記と同じ試験を施す。

【0046】

【表2】

\*  
表 2

セメント	吸水率 (%)	水中で24時間後の強度 (MPa)
F	3.5	32
G	1.1	46
H	2.5	40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

C04B 24:40

識別記号

弁内整理番号

2102-4G

F I

技術表示箇所